

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-111818

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-258707	(71)出願人	000001203 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)9月29日	(72)発明者	小関 満 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内
		(72)発明者	北野 隆之 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内
		(72)発明者	織田 光徳 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用炭素負極

(57)【要約】

【目的】球状の黒鉛化炭素粒子と黒鉛化炭素短繊維を用いることによって、高電圧で、1時間率程度の放電においても高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池用炭素負極を得る。

【構成】メソカーボンマイクロビーズに2900℃で熱処理した気相成長炭素繊維を5～30重量%の割合で混合したもの100重量部と固形分として10重量部のポリテトラフルオロエチレン結着剤の水懸濁液とを混練してペースト状にする。このペーストを銅メッシュに塗着し、乾燥、加圧成形して負極を得る。非水電解液としてエチレンカーボネイトとエチレングリコール・ジメチルエーテル混合溶媒(1:1容積比)に1mol/lの6フッ化リン酸リチウムを溶解させたものを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極とリチウム含有非水電解液とリチウムを吸蔵放出可能な炭素負極とを備えた非水電解液二次電池において、上記負極が球状の黒鉛化炭素粒子と黒鉛化炭素短繊維とからなることを特徴とする非水電解液二次電池用炭素負極。

【請求項2】黒鉛化炭素は炭素含有量が99.5%以上か、真密度が 2.0 g/cm^3 以上か、X線回折法により求めた(002)面の面間隔が 3.37 \AA° 以下のいずれか一つ以上を満足する請求項1記載の非水電解液二次電池用炭素負極。

【請求項3】球状の黒鉛化炭素粒子の粒径が $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、黒鉛化炭素短繊維のアスペクト比が $10\sim 150$ である請求項1記載の非水電解液二次電池用炭素負極。

【請求項4】炭素負極において黒鉛化炭素短繊維の含有量が5～30重量%である請求項1記載の非水電解液二次電池用炭素負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池に関するものであり、特にその負極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、コードレス電子機器はその普及に伴い小形軽量化、使用時間の延長が強く求められている。特にそれら機器の電源である電池に対しては上記要求を満足させるためにより一層の高エネルギー密度化が求められている。このような要求に応えるため、リチウムを活物質とした非水電解液二次電池が提案されている。

【0003】この種の電池は特に正極にコバルト、ニッケル、マンガン、バナジウムなどの層状構造を有する金属酸化物を用い、リチウムイオンのインタカレーションによって電極反応を起こさせる場合は複雑な化学反応を伴わないため充放電サイクル寿命が向上する利点を有し、また、リチウム金属やリチウム合金を負極に用いるため、高起電力が得られるうえに、軽量であり、高エネルギー密度化し易い利点を有している。しかし、リチウム金属は充放電によってデンドライトを生成し、電池の内部短絡の原因を作ったり、電解液との副反応などの不可逆的变化によりサイクル寿命が短いという欠点を有している。リチウム合金は上記欠点は緩和されるものの取り出せる電気量が少ないという欠点を有している。

【0004】一方、リチウムイオンをインタカレートした黒鉛層間化合物や黒鉛化度を高めた炭素材料を負極にする提案がなされている。リチウム金属を用いないため安全性に優れ、比較的リチウムイオンのインタカレート量が多く、サイクル特性も良好なものが見出されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記炭素負極として、特開平3-252053号公報には石油ピッチを炭素化し390メッシュ以下の粒子として負極に用いることが開示されている。リチウムイオンのデインタカレートによって取り出せる電気量は炭素材1gに対して300mAh以上と高容量であるが、極めて低い電流密度での動作であり、電子機器の駆動電源として実用性の低いものである。また、特開平4-115457号公報には易黒鉛化性の球状粒子からなる黒鉛質材料を負極に用いることが開示されている。上記同様高容量であり、サイクル特性にも優れているが、5時間率程度の放電電流下での動作であり、やはり電子機器の駆動電源としては実用性に乏しいものである。

【0006】本発明の目的は上記問題点を解決するもので、高電圧で、1時間率程度の放電においても高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池用炭素負極を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は負極に球状の黒鉛化炭素粒子と黒鉛化炭素短繊維を用いることによって、上記目的を達成したものである。黒鉛化炭素は結晶化が進んだ比抵抗の小さいものが好ましく、炭素含有量が99.5%以上であるか、真密度が 2.0 g/cm^3 以上であるか、X線回折法により求めた(002)面の面間隔(d002)が 3.37 \AA° 以下である。球状の黒鉛化炭素粒子の粒径は $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が好適であり、また、黒鉛化炭素短繊維のアスペクト比は $10\sim 150$ が好適である。該繊維の直径は $0.3\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、長さは $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものを用いることが出来る。該繊維の含有量は5～30wt%にすることが好ましい。この範囲以下では1時間率程度の放電で容量が低下し、この範囲以上では炭素材の充填密度が低下するので、一定寸法の負極では容量が低下する。なお、球状の黒鉛化炭素粒子はラメラ構造を有するものがより好ましく、黒鉛化炭素短繊維は易黒鉛化性炭素である気相成長炭素繊維の熱処理物が好ましく、更に繊維軸に同心円状に芳香環平面が配列した構造を有するものがより好ましい。

【0008】非水電解液はとくに限定されず従来より公知のものが使用できるが、溶媒としてはエチレンカーボネイトに代表されるカーボネイト類とエチレングリコール・ジメチルエーテルに代表されるエーテル類の単独または混合物が好適に用いられる。溶質は過塩素酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウムなどが好適に用いられる。

【0009】

【作用】本発明の炭素負極の構成を図1に示す。球状の黒鉛化炭素粒子Aが密に集合した中に黒鉛化炭素短繊維Bがランダムな配向性を持って存在している。球状の黒鉛化炭素粒子Aはその形状から充填密度を上げることが出来、一定寸法の電極内に仕込める黒鉛化炭素の量を多

く出来るので高容量化が容易になる。また、本発明の黒鉛化炭素は黒鉛化度が高く、比抵抗が小さいうえに、黒鉛化炭素短繊維Bを適当量配合するので、粒子間の接触による導通の他に短繊維による電極厚み方向及び幅方向の導電性が大幅に改善され、1時間率程度の放電によっても高容量を得ることが出来る。更に、該短繊維の配合は電極強度を向上させ、黒鉛層間にリチウムイオンがインタカレート及びデインタカレートされる際の層間距離の拡大縮小に伴う電極の膨張収縮に伴う炭素材の脱落や集電基体からの剥離などの不具合を防止し、サイクル寿命を延長することが出来る。正極とセパレータと負極とを重ねて渦巻状に捲回する電池においては炭素材の脱落や集電基体からの剥離などの製造工程での不具合を防止する効果も合わせ持つ。

【0010】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明する。
実施例1

黒鉛化炭素負極は次のようにして作製した。球状の黒鉛化炭素粒子としてメソカーボンマイクロビーズ（粒径1～50 μ m、炭素含有量99.9%、真密度2.1g/cm³）と黒鉛化炭素短繊維として2900℃で熱処理した気相成長炭素繊維（長さ7～100 μ m、直径0.7 μ m、 $d002=3.36\text{\AA}$ 、炭素含有量99.7%、真密度2.0g/cm³）を種々の割合で混合したもの100重量部と固形分として10重量部のポリテトラフロロエチレン結着剤の水性懸濁液とを混練してペースト状にした。このペーストを銅メッシュに塗着し、乾燥、加圧成形によって直径15.5mm、厚み0.2mm*

*mのペレットとした。

【0011】試験は図2に示すコイン形セル（直径20mm、厚み1.6mm）で行った。上記黒鉛化炭素負極1と対極としてのリチウム金属2をポリプロピレン不織布（厚み150 μ m）3とポリプロピレン微多孔フィルム（厚み25 μ m）4をラミネートしたセパレータを介して対向させ、非水電解液5としてエチレンカーボネイトとエチレングリコール・ジメチルエーテル混合溶媒（1：1容積比）に1mol/lの6フッ化リン酸リチウムを溶解させたものを注液し、これらをステンレス製容器6に収容し、ガスケット7を介して封口した。

【0012】充放電試験は上記試験セルに対して10mAを通電し、放電の終止電圧は1Vとした。表1に黒鉛化炭素短繊維の含有量、黒鉛化炭素の総仕込み量、充放電サイクル5サイクル目の放電容量をそれぞれ示した。なお、比較として黒鉛化炭素短繊維を含まない負極も同様に作製し、その結果も合わせて表1に示した。この表から明らかなように、黒鉛化炭素短繊維を含有することによって放電容量は増加する。特に黒鉛化炭素短繊維の含有量が5～30重量%の範囲で放電容量が大きくなっている。含有量が少ない領域では炭素1g当たりで取り出せる容量が小さく、含有量の多い領域では黒鉛化炭素の総仕込み量が少なく、それぞれ放電容量が減少している。また、放電容量から見て通電電流はほぼ1時間率に相当し、従来にない高率放電で高い容量が得られている。

【0013】

【表1】

黒鉛化炭素短繊維の含有量 (wt%)	黒鉛化炭素の総仕込み量 (mg)	試験セルの放電容量 (mAh)
0	49	11.8
2	48	13.9
5	47	14.7
10	47	15.5
20	46	15.6
30	44	15.0
40	40	14.0
50	34	12.2

【0014】更に、黒鉛化炭素短繊維含有量20wt%の試験セルについて充放電を繰返したところ、80サイクルで5サイクル目容量の20%低下した。アルゴン雰囲気中でセルを解体し、対極のリチウム金属を新しいものに取り換えた以外はそのままにしてセルを再構築し、充放電試験を続行したところ、ほぼ元の容量を維持した。それ以降容量が低下する毎に同様の処置をして50

0サイクルまで試験したが、500サイクル目の放電容量は14.1mAhと容量の低下が少なく、サイクル特性に優れたものであった。

【0015】比較例1

コールタールピッチを1500℃で熱処理したものをボールミルで粉碎し、平均粒径10 μ m、 $d002=3.41\text{\AA}$ の黒鉛化炭素粉末を得た。これを実施例1と同

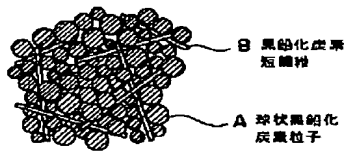
5

様の方法で負極とし、同様の試験セルを作製し、同様の試験を実施した。5サイクル目の放電容量は7.2mAhであった。通電電流を1mAにしたところ放電容量は10.5mAhであった。黒鉛構造が十分に発達していないため比抵抗が大きく、高率放電では分極が大となり、取り出せる容量が少なくなったものと考えられる。

【0016】

【発明の効果】 上述したように、本発明の非水電解液二次電池用炭素負極は形状の異なる黒鉛化炭素を用いることによって、容量に関する充填性と高率放電特性に関

【図1】



6

において高容量であり、かつサイクル寿命の長いものである。

【図面の簡単な説明】

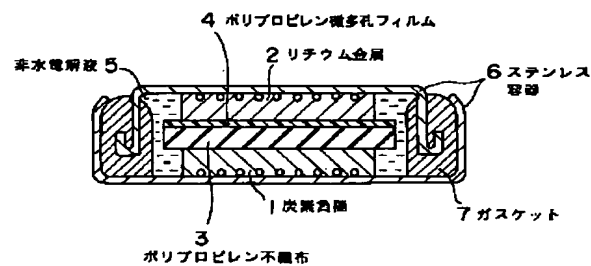
【図1】 本発明の炭素負極の模式的構造を示す図である。

【図2】 試験セルの断面図である。

【符号の説明】

A…球状の黒鉛化炭素粒子、B…黒鉛化炭素短繊維、1…炭素負極、2…対極のリチウム金属、3…ポリプロピレン不織布、4…ポリプロピレン微多孔フィルム、5…非水電解液、6…ステンレス容器、7…ガスケット

【図2】



BEST AVAILABLE COPY